

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158256

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

C08G 61/08

(21)Application number : 09-324586

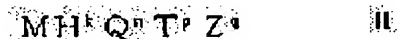
(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 26.11.1997

(72)Inventor : OOKITA MASUMIZU
SUNAGA TADAHIRO**(54) PRODUCTION OF CYCLOOLEFIN RING OPENING METATHESIS POLYMER HYDROGENATE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer hydrogenate by hydrogenating a ring opening metathesis polymer of a monocyclic olefin or a cycloolefin monomer in the presence of hydrogen with the aid of a hydrogenation catalyst comprising an organometallic complex and an organoaluminum compound.

SOLUTION: A ring opening metathesis polymer of a monocyclic olefin or a cycloolefin monomer represented by formula I (wherein R¹ to R⁴ are each H, a 1-12C alkyl, an aryl, an aralkyl, an alkoxy, a halogen, a 1-12C haloalkyl, nitrile, carboxyl, or an alkoxy carbonyl; and (x) is 0-3) is hydrogenated in the presence of hydrogen with the aid of a hydrogenation catalyst comprising an organometallic complex of formula II (wherein M is Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, or Ni; Q is a halogen; T is toluene, acetonitrile, or tetrahydrofuran; Z is an organophosphorus compound; (k) is 0 or 1; (n) is 1-3; (p) is 0 or 1; and (q) is 2-4) and an organoaluminum compound.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

06.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158256

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) IntCl.⁹

C 0 8 G 61/08

識別記号

F I

C 0 8 G 61/08

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-324586

(22) 出願日 平成9年(1997)11月26日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大北 益瑞

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 須永 忠弘

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 効率的に耐熱性の開環メタセシス重合体水素添加物を製造するための新規な方法を提供する。

【解決手段】 環状オレフィン系開環メタセシス重合体を、水素の存在下次の一般式

【化1】 $MH_k Q_m T_p Z_q$

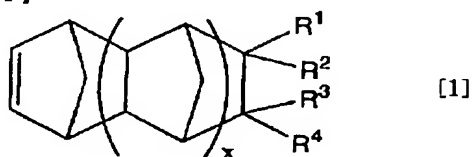
[式中、Mはルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、Hは水素原子を表し、Qはハロゲン原子を表し、Tはトルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、Zは $PR'^1R'^2R'^3$ (Pはリン原子を示し、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示す。) で表される有機リン化合物を表し、kは0または1、mは1～3の整数、pは0または1、qは2～4の整数を表す。] で表される有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒を用いて水素添加する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モノ環状オレフィンまたは一般式 [1]

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数 1～12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、炭素数 1～12 のハロゲン化アルキル基、ニトリル基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基から選ばれ、 x は 0～3 の整数を表す。) で表される環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体を、水素の存在下に一般式 [2]

【化 2】 $MH^k Q^m T^p Z^q$ [2]

(式中、 M はルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、 H は水素原子を表し、 Q はハロゲン原子を表し、 T はトルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、 Z は $PR'^1 R'^2 R'^3$ (P はリン原子を示し、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示す。) で表される有機リン化合物を表し、 k は 0 または 1、 m は 1～3 の整数、 p は 0 または 1、 q は 2～4 の整数を表す。) で表される有機金属錯体と有機アルミニウム化合物とからなる水素添加触媒を用いて水素添加することを特徴とする環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2】 M がルテニウムであり、 Q が塩素原子であり、 R'^1 、 R'^2 および R'^3 がフェニル基であり、 k が 0、 m が 2、 p が 0、 q が 3 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 M がルテニウムであり、 Q が塩素原子であり、 R'^1 、 R'^2 および R'^3 がフェニル基であり、 k が 0、 m が 2、 p が 0、 q が 4 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 有機アルミニウム化合物がトリエチルアルミニウムである請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体及び開環メタセシス共重合体の水素添加物は優

2

れた光学特性、電気特性、高剛性、耐熱性及び耐候性を有する樹脂として注目をあび各種の開環メタセシス重合体及び該重合体水素添加物の製造方法が提案されている。

【0003】 環状オレフィン系開環メタセシス重合体の主鎖の炭素-炭素間二重結合を水素添加する方法として、例えば不均一触媒ではパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、ニッケル等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ケイソウ土、合成ゼオライト等の単体に担持させた担持型金属触媒を用いる方法が公知であり、特開平 3-174406 号公報、特開平 4-363312 号公報等には、それらを使用した開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法が例示されている。

【0004】 また、均一系触媒ではナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/ n -ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等を用いる方法が公知であり、特開平 5-239124 号公報、特開平 7-41549 号公報等には、それらを使用した開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法が例示されている。

【0005】 しかしながら、担持型金属触媒を用いる方法は水素添加反応が不均一である為、高い水素添加率を得る為には多量の触媒を使用することが必要であるという問題点を有している。一方、均一系触媒では少量の触媒で水素添加反応が進行する特徴があるがニッケル、コバルト、チタン等の有機酸塩等とアルミニウム、リチウム、マグネシウム、錫等の有機金属化合物からなるチーグラータタイプの触媒では、水、空気、極性化合物等により失活する為取扱いが煩雑であり極性の大きい溶媒を使用することが出来ないという問題点がある。

【0006】 また、ロジウム等の金属錯体は高価であるうえ必ずしも水素添加反応の活性が十分に高いものではないという問題点を有している。これらの水素添加触媒は特に環状オレフィン系開環メタセシス重合体の水素添加反応は、開環メタセシス重合体中に嵩高いトリシクロドデセン環が炭素-炭素間二重結合の近傍に存在する為に立体障害が大きく高い水素添加率で水素化させることは困難とされ、特に開環メタセシス重合体中にヒドロキシ、カルボニル、カルボキシルまたはニトリル基のような極性置換基を有する場合は高い水素添加率で水素化させることは困難とされていた。

【0007】 そこで、ニトリル基等のような極性置換基を有する環状オレフィン系開環メタセシス重合体であっても、容易に高い水素添加率で水素化出来る方法の開発

が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決した、環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の新規な製造方法を提供することを目的とするものである。

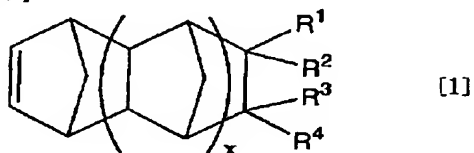
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決した環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法について鋭意検討し、本発明を完成した。

【0010】即ち本発明の環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法は、モノ環状オレフィンまたは一般式〔1〕

【0011】

〔化3〕



（式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、ニトリル基、カルボキシ基またはアルコキシカルボニル基から選ばれ、 x は0～3の整数を表す。）で表される環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体を、水素の存在下に一般式〔2〕

【0012】

〔化4〕 $MH_k Q_m T_p Z_q$ 〔2〕

（式中、 M はルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、 H は水素原子を表し、 Q はハロゲン原子を表し、 T はトルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、 Z は $PR'^1 R'^2 R'^3$ （ P はリン原子を示し、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示す。）で表される有機リン化合物を表し、 k は0または1、 m は1～3の整数、 p は0または1、 q は2～4の整数を表す。）で表される有機金属錯体と有機アルミニウム化合物とからなる水素添加触媒を用いて水素添加することを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明における一般式〔1〕で表される環状オレフィン系単量体としては、 x が0であるビシクロヘプトエンの誘導体、 x が1であるテトラシクロドデセンの誘導体、 x が2であるヘキサシクロヘプタ

デセンの誘導体、 x が3であるオクタシクロドコセンの誘導体等が挙げられる。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数1～12であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、シクロヘキシル等の（シクロ）アルキル基、フェニル、ナフチル等の炭素数6～18のアリール基、ベンジル、フェネチル、フェニルイソプロピル、2-ナフチルメチル、2-ナフチルエチル、2-ナフチルイソプロピル等の炭素数7～20のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、メントキシ等の炭素数1～12のアルコキシ基、塩素、臭素、フッ素またはフッ素等のハロゲン、フルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、トリブロモメチル等の炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、ニトリル基、カルボキシ基、またはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メントキシカルボニル等の炭素数2～20のアルコキシカルボニル基であり、特に、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つがニトリル基であるものが好ましく用いられる。

【0014】具体例としては、5-シアノビシクロ

〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-5-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-ジシアノビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-メトキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-カルボキシメチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-カルボキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-シアノビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-トリフルオロメチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-フルオロビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-ジフルオロビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-フェニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-ベンジルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-シクロヘキシルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン等のシアノビシクロヘプトエン類、8-シアノテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}〕-3-ドデセン、8-シアノ-8-メチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}〕-3-ドデセン、8-ジシアノテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}〕-3-ドデセン、8-シアノ-9-メチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}〕-3-ドデセン、8-シアノ-9-メトキシテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}〕-3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシメチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}〕-3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}〕

5

-3-ドデセン、8-シアノ-9-シアノテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-
 シアノ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-シアノ
 -9-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1⁷
 .10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-ジフルオロテ
 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデ
 セン、8-シアノ-9-フェニルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-シアノ
 -9-ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-シクロヘキシ
 ルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-
 ドデセン等のシアノテトラシクロドデセン類、11-シ
 アノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0
 2.7. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-1
 1-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}.
 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-
 ジシアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}.
 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-
 12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シ
 アノ-12-メトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、
 11-シアノ-12-カルボキシメチルヘキサシクロ
 [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-
 ヘプタデセン、11-シアノ-12-カルボキシヘキ
 サシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0
 9.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-シア
 ノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}.
 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-
 12-トリフルオロメチルヘキサシクロ [6. 6. 1.
 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセ
 ン、11-シアノ-12-フルオロヘキサシクロ [6.
 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプ
 タデセン、11-シアノ-12-ジフルオロヘキサシク
 ロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -
 4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-フェニルヘキ
 サシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0
 9.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-ベン
 ジルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0
 2.7. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-1
 2-シクロヘキシルヘキサシクロ [6. 6. 1.
 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン
 等のシアノヘキサシクロヘプタデセン類、14-シアノ
 オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}.
 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シ
 アノ-14-メチルオクタシクロ [8. 8. 0.
 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -
 5-ドコセン、14-ジシアノオクタシクロ [8. 8.
 0. 1^{2.9}. 1. 4.7. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0

6

1^{2.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-メチル
 オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}.
 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シ
 アノ-15-メトキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1
 2.9. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5
 -ドコセン、14-シアノ-15-カルボキシメチルオ
 クタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1
 13.16. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シア
 ノ-15-カルボキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1
 2.9. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0. 3.8. 0^{12.17}] -
 5-ドコセン、14-シアノ-15-シアノオクタシク
 ロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0
 3.8. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-
 トリフルオロメチルオクタシクロ [8. 8. 0.
 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -
 5-ドコセン、14-シアノ-15-フルオロオクタシ
 クロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}.
 1^{13.16}. . 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-
 シアノ-15-ジフルオロオクタシクロ [8. 8. 0.
 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -
 5-ドコセン、14-シアノ-15-フェニルオクタシ
 クロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1. 4.7. 1^{11.18}.
 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シ
 アノ-15-ベンジルオクタシクロ [8. 8. 0. 1
 2.9. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0. 3.8. 0^{12.17}] -
 5-ドコセン、14-シアノ-15-シクロヘキシルオ
 クタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.19}. 1
 13.16. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン等のシアノオ
 クタシクロドコセン類等を挙げることができる。
 【0015】更には、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2
 -エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2
 -エン、5-カルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
 -2-エン、5-カルボキシメチルビシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-2-エン、5-ベンジルビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5-クロロビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5-プロモビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシビシク
 ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-6-
 メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等のビ
 シクロヘプトエン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチルテトラシ
 クロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、
 8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-カルボキシテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-
 カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-ベンジルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-

クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン、8-プロモテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン、8-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン、8-エトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン、8-メチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン、8-メチル-9-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン、8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン等のテトラシクロドデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-カルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-ベンジルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-カルボキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-メトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-エトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン、11-メチル-12-カルボキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] - 4-ヘプタデセン等のヘキサシクロヘプタデセン誘導体、オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン、14-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン、14-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン、14-カルボキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン、14-ベンジルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン、14-メトキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン、14-エトキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン、14-メチル-15-カルボキシメチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] - 5-ドコセン等のオクタシクロドコセン誘導体が挙げられる。

【0016】また、モノ環状オレフィンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数3~20のシクロオレフィン類、更には、シクロペンタジエンの二量体を挙げる事ができる。

【0017】特に、ニトリル基を含むものを開環メタセシス重合体とした時、物性が良好で好ましい。

【0018】これらの環状オレフィン系単量体は必ずしも単独で用いられる必要はなく、二種以上を任意の割合で用いて開環共重合することもできる。

【0019】また、本発明に使用される重合触媒としては、開環メタセシス重合する触媒であればどのようなものでもよいが、開環メタセシス触媒の具体例としては、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i_2)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i_2)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i_2)(CHBu^t)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i_2)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i_2)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i_2)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、(式中の Pr^i は iso -プロピル基、 Bu^t は $tert$ -ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(O-Bu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(O-Bu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(O-Bu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3))_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3))_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3))_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3))_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OPh)_2(PMe_3)$ 、(式中の Pr^i は iso -プロピル基、 Bu^t は $tert$ -ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C$

6H_3) (CHBu^t) ($\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$)₂, Mo ($\text{N}-2$, $6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$) (CHCMe_2Ph) (OBu^t)₂, Mo ($\text{N}-2$, $6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$) (HCMe_2Ph) (OCMe_2CF_3)₂, Mo ($\text{N}-2$, $6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$) (CHCMe_2Ph) ($\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$)₂, (式中の Pr^i は i -s-o-プロピル基、 Bu^t は t -ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。) 等のモリブデン系アルキリデン触媒、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$, $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O}-2-\text{Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4)_2$, $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$, $2\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$, $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O}-2, 6-\text{MeC}_6\text{H}_3)_2$, (式中の Bu^t は t -ブチル基を表す。) 等のレニウム系アルキリデン触媒、 $\text{Ta}[\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CHMe}_3](\text{O}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$, $\text{Ta}[\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{CHMe}_3](\text{O}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$, (式中の Me はメチル基、 Ph はフェニル基、 Py はピリジン基を表す。) 等のタンタル系アルキリデン触媒、 $\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, (式中の Ph はフェニル基を表す。) 等のルテニウム系アルキリデン触媒やチタナシクロブタン類が挙げられる。上記開環メタセシス触媒は、単独にまたは2種以上混合してもよい。また、特願平 09-167488 及び特願平 09-167489 に記載されているような、上記遷移金属アルキリデン錯体と連鎖移動剤としての不飽和結合を有する化合物との組み合わせによる開環メタセシス触媒系を採用することも可能である。

【0020】連鎖移動剤としての不飽和結合を有する化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテンなどの α -オレフィン、ビニルトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、アリルトリイソプロピルシランなどのケイ素含有オレフィン、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエンなどのジエン、スチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0021】更には、Olefin Metathesis(Kenneth J. Ivin, Academic Press, New York, 1983)に記載されているような、遷移金属化合物と助触媒としてのルイス酸との組合せによる開環メタセシス触媒系、例えば、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン等の遷移金属ハロゲン化合物と助触媒として有機アルミニウム化合物、有機錫化合物またはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ホウ素等の有機金属化合物とから成る開環メタセシス触媒を用いることもできる。遷移金属ハロゲン化合物の具体例としては、 MoBr_2 、 MoBr_3 、 MoBr_4 、 MoCl_4 、 MoCl_5 、 MoF_4 、

MoOCl_4 、 MoOF_4 、等のモリブデンハロゲン化合物、 WBr_2 、 WBr_4 、 WCl_2 、 WCl_4 、 WCl_5 、 WCl_6 、 WF_4 、 WI_2 、 WOBr_4 、 WOC_2H_5 、 WOF_4 、 $\text{WCl}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_2$ 、等のタングステンハロゲン化合物、 VOCl_3 、 VOBr_3 、等のバナジウムハロゲン化合物、 TiCl_4 、 TiBr_4 、等のチタンハロゲン化合物等が挙げられる。

【0022】また、助触媒としての有機金属化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジ- n -ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノプロミド、ジエチルアルミニウムモノイオジド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等の有機アルミニウム化合物、テトラメチル錫、ジエチルジメチル錫、テトラエチル錫、ジブチルジエチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、トリオクチル錫フルオリド、トリオクチル錫クロリド、トリオクチル錫ブロミド、トリオクチル錫イオジド、ジブチル錫ジフルオリド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジプロミド、ジブチル錫ジイオジド、ブチル錫トリフルオリド、ブチル錫トリクロリド、ブチル錫トリプロミド、ブチル錫トリイオジド等の有機錫化合物、 n -ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、 n -ペンチルナトリウム等の有機ナトリウム化合物、メチルマグネシウムイオジド、エチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムプロミド、 n -プロピルマグネシウムプロミド、 t -ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムクロリド等の有機マグネシウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、ジエチルカドミウム等の有機カドミウム化合物、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリ- n -ブチルホウ素等の有機ホウ素化合物等が挙げられる。

【0023】環状オレフィン系単量体と開環メタセシス触媒のモル比は、環状オレフィン単量体100モルに対してタングステン、モリブデン、レニウム、タンタル、またはルテニウム等のアルキリデン触媒やチタナシクロブタン類の場合は、0.01~10モル、好ましくは0.1~5モルである。また、連鎖移動剤としての不飽和結合を有する化合物を添加する反応系の場合に於ける使用量は、不飽和結合を有する化合物と環状オレフィン系単量体のモル比が該環状オレフィン単量体に対して0.001~0.5、好ましくは0.01~0.2の範囲であり、不飽和結合を有する化合物と遷移金属錯体のモル比は、遷移金属アルキリデン錯体のアルキリデンの1当量に対して0.1~1000、好ましくは1~500の範囲である。

【0024】更に遷移金属ハロゲン化合物と有機金属化合

11

物から成る開環メタセシス触媒では、遷移金属ハロゲン化合物は0.001～5モル、好ましくは0.01～3モルであり、助触媒としての有機金属化合物は0.005～10モル、好ましくは0.02～5モルとなる範囲である。

【0025】開環メタセシス重合において用いられる溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0026】さらに、分子量を制御するために、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン、ヘキサジエン等のオレフィン存在下で開環メタセシス重合を行ってもよい。

【0027】開環メタセシス重合では、単量体の反応性および重合溶媒への溶解性によっても異なるが、単量体/開環メタセシス触媒と溶媒の濃度は0.1～100m o l/Lの範囲が好ましく、通常-30～150℃の反応温度で1分～10時間反応させ、アルデヒド類、ケトン類、アルコール類等の失活剤で反応を停止し、開環メタセシス重合体溶液を得ることができる。

【0028】開環メタセシス重合反応終了後、公知の方法により重合体に残存する開環メタセシス触媒を除去することができる。上記開環重合体溶液から金属及び金属化合物成分を除去する方法としては例えば、窒素または水素ガス等の雰囲気下で上記開環メタセシス重合体溶液またはスラリーにトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタレンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後に、或いは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物を接触させて処理する方法を採用することができる。

【0029】本発明の環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素の存在下に有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒を用いて水素添加することにより、水素添加率を向上させることが可能となる。

【0030】本発明に於いて一般式〔2〕で表される有機金属錯体におけるMは、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、Qはハロゲン原子を表し、具体例として、塩素、フッ素、臭素または沃素原子を例示できる。更に、Tはトルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロ

12

フランを表し、Zは $PR'^1R'^2R'^3$ の有機リン化合物を表し、 R'^1 、 R'^2 および R'^3 は同一または異なる直鎖、分岐の炭素数1～12のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基もしくはシクロアルアルケニル基、または炭素数7～20のアラルキル基、または6～18のアリール基、または炭素数1～12のアルコキシ基もしくは炭素数6～18のアリールオキシ基である。具体例として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリn-プロピルホスフィン、トリt-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリオ-トリルホスフィン、トリm-トリルホスフィン、トリp-トリルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジクロロ(エチル)ホスフィン、ジクロロ(フェニル)ホスフィン、クロロジフェニルホスフィン、トリメチルホスフィト、トリイソプロピルホスフィト、トリフェニルホスフィトを例示できる。

【0031】一般式〔2〕で表される有機金属錯体の具体例としては、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)白金、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)オスミウム、ジクロロヒドリドビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(アセトニトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(テトラヒドロフラン)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリド(トルエン)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルジフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリジメチルフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリオ-トリルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(ジクロロエチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(ジクロロフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルホスフィト)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィト)ルテニウム等が挙げられる。

【0032】一般式〔2〕において、Mがルテニウムであり、Qが塩素であり、Tがトルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランであり、Zがトリフェニルホ

13

スフィンであり、kが0、mが2、pが0、qが3または4である有機金属錯体が特に好ましい。

【0033】また、有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノプロミド、ジエチルアルミニウムモノイオジド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等を挙げることができ、特にトリエチルアルミニウムを用いた場合が水素添加率の向上が著しい。

【0034】これらの有機金属錯体または有機アルミニウム化合物は、それぞれ2種以上任意の割合で併用することもできる。

【0035】有機金属錯体または有機アルミニウム化合物の添加量は、環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体に対して有機金属錯体は、5～50000ppmであり、好ましくは10～10000ppm、特に好ましくは50～1000ppmである。また、有機アルミニウム化合物は使用する有機金属錯体に対して、0.1当量～1000当量、好ましくは0.5当量～500当量、特に好ましくは1～100当量である。

【0036】本発明に於ける有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒は、予め有機金属錯体と有機アルミニウム化合物を接触処理したものをを用いても可能であるが、有機金属錯体と有機アルミニウム化合物を予め接触処理することなく、それぞれ直接反応系に添加してもよい。

【0037】開環メタセシス重合体の水素添加反応に於いて用いられる溶媒としては開環メタセシス重合体を溶解し溶媒自体が水素添加されないものであればどのようなものでもよく、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素圧力が通常、常圧～30MPaG、好ましくは0.5～20MPaG、特に好ましくは2～15MPaGの範囲で行われ、その反応温度は、通常0～300℃の温度であり、好ましくは室温～250℃、特に好ましくは50～200℃の温度範囲である。

14

【0038】環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造は、開環メタセシス重合体溶液から開環メタセシス重合体を単離した後、再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する水素添加触媒を除去することができる。例えば、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを窒素または水素ガスの雰囲気下でトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタレンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後に、或いは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物を接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

【0039】開環メタセシス重合体水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

【0040】本発明の水素添加方法を用いると水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、そうして得られる環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物は容易に酸化されることがなく、優れた環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物となる。

【0041】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0042】なお、実施例において得られた開環メタセシス重合体の物性値は、以下の方法により測定した。

【0043】平均分子量；GPCを使用し、得られた環状オレフィン系開環メタセシス重合体または該重合体水素添加物をクロロホルムに溶解し、検出器として日本分光製830-R IおよびUV I DEC-100-V I、カラムとしてShodex K-805, 804, 803, 802.5を使用し、室温において流量1.0ml/minでポリスチレンスタンダードによって分子量を校正した。

【0044】ガラス転移温度；島津製作所製DSC-50により、窒素中10℃/分の昇温速度で、3.5mgの環状オレフィン系開環メタセシス重合体または該重合体水素添加物の粉末を用いて測定した。

【0045】水素添加率；環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに

溶解し、90MHz-NMRを用いて $\delta=4.5\sim 6.0$ ppmの主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

【0046】実施例1

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた50mlのフラスコに8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(2.0g、10.84mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(80ml)に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-C₆H₃Prⁱ2)(CHCMe₂Ph)(OBu^t)₂(60mg、0.108mmol)を加え室温で1時間反応させた。その後、ベンズアルデヒド(50.4mg、0.54mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

【0047】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン(120mg、1.62mmol)を加え、窒素雰囲気下で200mlのオートクレーブに移液を行い水素圧0.5MPaG、60℃で1時間攪拌した後、メタノール(400ml)中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾別分離後真空乾燥して2.00gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0048】その後、200mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末2.00gを乾燥テトラヒドロフラン(108ml)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(1.6mg、0.0017mmol)とトリエチルアルミニウム(1.00mg、0.0085mmol)の乾燥テトラヒドロフラン(12ml)溶液を加え、水素圧8.5MPaG、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0049】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール(400ml)液の中に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18390、数平均分子量Mnは18360、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は208℃であった。

実施例2

実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い、開環メタセシス重合体溶液を得た。これに水素添加触媒としてジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(2.1mg、0.0017mmol)とトリエチルアルミニウム(1.00mg、0.0085mmol)の乾燥テトラヒドロフラン(12ml)溶液を加え、水素

圧8.5MPaG、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した後、トリメチレンジアミン(120mg、1.62mmol)を加え、水素圧0.5MPaG、60℃で1時間攪拌を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0050】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール(400ml)液の中に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後、真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18290、数平均分子量Mnは18210、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は208℃であった。

【0051】実施例3

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた200mlのフラスコに8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(10.11g、54.60mmol)及び1,5-ヘキサジエン(0.155g、1.90mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(18ml)に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-C₆H₃Prⁱ2)(CHCMe₂Ph)(OBu^t)₂(15mg、0.027mmol)の乾燥テトラヒドロフラン(10ml)溶液を加え60℃で8時間反応させた。その後、ベンズアルデヒド(14.00mg、0.13mmol)を加え60分間攪拌し、反応を停止させた。

【0052】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン(30mg、0.41mmol)を加え、窒素雰囲気下で200mlのオートクレーブに移液を行い水素圧0.5MPaG、60℃で13時間攪拌した後、メタノール(400ml)中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾別分離後、真空乾燥して10.11gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0053】その後、200mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末1.00gを乾燥テトラヒドロフラン(54ml)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(0.8mg、0.0008mmol)とトリエチルアルミニウム(0.48mg、0.0042mmol)の乾燥テトラヒドロフラン(6ml)溶液を加え、水素圧8.5MPaG、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0054】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール(200ml)液の中に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後、真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス

重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは31700、数平均分子量Mnは13800、Mw/Mnは2.30であり、DSCで測定したガラス転移温度は208℃であった。

【0055】比較例1

実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い開環メタセシス重合体粉末を得た。その後、200mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末1.00gと水素添加触媒としてジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（0.8mg、0.0008mmol）を乾燥テトラヒドロフラン（60ml）に溶解して、水素圧8.5MPaG、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出し

た。

【0056】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール（200ml）液中加入して開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後、真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は61.8%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18310、数平均分子量Mnは18270、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は239℃であった。

【0057】

【発明の効果】本発明の環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法は、効率的に耐熱性の開環メタセシス重合体水素添加物を与えることができ、工業的に極めて価値がある。